

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255353

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl.

C07F 7/12
B01J 31/22
B01J 31/24
// C07B 61/00

(21)Application number : 04-088376

(71)Applicant : SAGAMI CHEM RES CENTER

(22)Date of filing : 13.03.1992

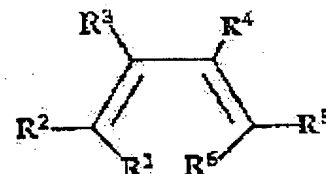
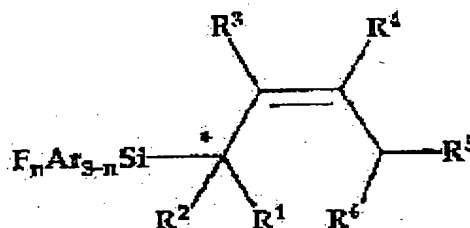
(72)Inventor : HIYAMA TAMEJIROU
HATANAKA YASUO

(54) OPTICALLY ACTIVE ALLYL@ (3754/24)FLUORO)SILANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new compound useful as a synthetic intermediate for various optically active compounds such as medicines, agricultural chemicals and natural products.

CONSTITUTION: The objective compound of formula I (R1 to R6 are H, alkyl, aryl or silyl; R1 and R2 are not simultaneously H; Ar is aryl; (n) is 1-3; R1 and R2, R2 and R3, R3 and R4, R4 and R5, R5 and R6 or R1 and R6, together with C, may form a ring), e.g. (S)(Z)-1-phenyl-[difluoro (phenyl)silyl]-2-butene. This compound of formula I is obtained by reacting substituted 1,3-butadienes of formula II with an aryl(fluoro)silane of the formula HSiFnAr_{3-n} in the presence of a group X transition metallic catalyst having an optically active ligand (e.g. palladium chloride [(R)-N,N-dimethyl-1-(S)-2-(diphenylphosphinoferrocenyl) ethylamine] at 0-120° C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255353

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 F 7/12		D 8018-4H		
B 0 1 J 31/22				
31/24				
C 0 7 F 7/12		J 8018-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-88376

(22)出願日 平成4年(1992)3月13日

(71)出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所
東京都千代田区丸の内1丁目11番1号(72)発明者 松山 爲次郎
神奈川県相模原市上鶴間4-29-3(72)発明者 畠中 康夫
神奈川県相模原市南台1-9-2

(54)【発明の名称】 光学活性アリル(フルオロ)シランおよびその製造方法

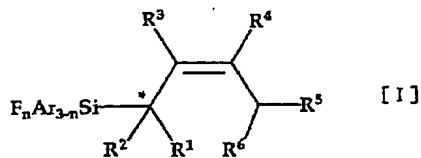
(57)【要約】

オロシランおよびその製造方法。

【目的】光学活性アリルフルオロシランとその効率的な製造方法を提供する。

【構成】第10族遷移金属触媒存在下、置換1、3-ブタジエン類とアリール(フルオロ)シランを反応させることからなる、一般式[I]

【化1】

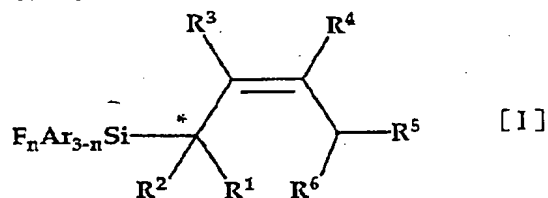


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはシリル基である。ただし R^1 と R^2 は同時に水素原子となることはない。 Ar はアリール基を表す。 n は1、2または3をあらわす。 R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^3 と R^5 、 R^4 と R^6 または R^1 と R^6 は結合している炭素と一体となって環を形成しうる。)で表される光学活性アリルフル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 [I]

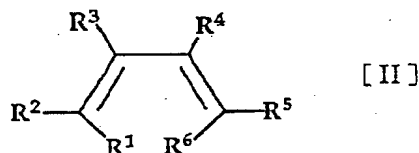
【化1】



(式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはシリル基である。ただし、 R^1 と R^2 は同時に水素原子となることはない。 Ar はアリール基を表す。 n は1、2または3をあらわす。 R^1 と R^2, R^2 と R^3, R^3 と R^4, R^4 と R^5, R^5 と R^6 または R^1 と R^6 は結合している炭素と一体となって環を形成しうる。)で表される光学活性アリル(フルオロ)シラン。

【請求項2】 光学活性配位子を有する第10族遷移金属触媒存在下、一般式 [II]

【化2】



(式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはシリル基である。ただし、 R^1 と R^2 は同時に水素原子となることはない。 R^1 と R^2, R^2 と R^3, R^3 と R^4, R^4 と R^5, R^5 と R^6 または R^1 と R^6 は結合している炭素と一体となって環を形成しうる。)で表される置換1、3-ブタジエン類と一般式 [III]

【化3】



(式中、 Ar はアリール基を表す。 n は1、2または3をあらわす。)で表されるアリール(フルオロ)シランを反応させることを特徴とする光学活性アリル(フルオロ)シランの製造方法。

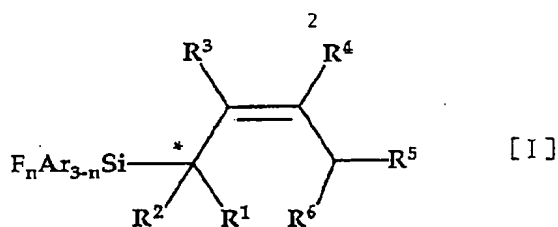
【0001】

【発明の詳細な説明】

【0002】

【産業上の利用分野】 本発明は一般式 [I]

【化4】



(式中、 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはシリル基である。ただし、 R^1 と R^2 は同時に水素原子となることはない。 Ar はアリール基を表す。 n は1、2または3をあらわす。 R^1 と R^2, R^2 と R^3, R^3 と R^4, R^4 と R^5, R^5 と R^6 または R^1 と R^6 は結合している炭素と一体となって環を形成しうる。)で表される光学活性アリル(フルオロ)シランおよびその製造方法に関する。

【0003】 本発明によって得られる光学活性アリル(フルオロ)シランから合成中間体として有用な光学活性アリルアルコールを種々合成することができる[参考例4; Tetrahedron Asymmetry, 1, 151 (1990)]。また、光学活性アリル(フルオロ)シランをグリニャール反応剤と処理することで得られる光学活性アリルシランは医薬、農業、天然物など種々の光学活性化合物の合成中間体として有用性が高い[Org. Reac. 37, 57 (1989)]。たとえば、光学活性 β, γ -不飽和カルボニル化合物[Organometallics, 6, 884 (1987)]や光学活性ホモアリルアルコール類を種々合成できる[J. Am. Chem. Soc., 104, 4963 (1982)]。

【0004】

【従来の技術】 一般式 [I] により表される光学活性アリルフルオロシランに類似した光学活性アリルシランとして (E)-1-フェニル-3-トリメチルシリル-1-ブテン、(Z)-1-フェニル-3-トリメチルシリル-1-ブテン、(E)-1-フェニル-3-トリフェニルシリル-1-ブテン、(Z)-1-フェニル-3-トリエチルシリル-1-ブテン、(E)-4-トリメチルシリル-2-ペンテン、(E)-4-トリエチルシリル-2-ペンテン、3-トリエチルシリル-1-ブテン [以上、J. Org. Chem., 51, 3772 (1986)] が知られている。しかし、これらの光学活性アリルシランは光学活性アリルアルコールへと変換することができない。また、(Z)-1-フェニル-1-トリフルオロシリル-2-ブテン、(Z)-1-フェニル-1-トリクロロシリル-2-ブテン、(Z)-1-シクロヘキシル-1-トリクロロシリル-2-ブテン、(Z)-1-(2-フルオロフェニル)-1-トリクロロシリル-2-ブテン [以上、Tetrahedron Asymmetry, 1, 151 (1990); Organometallics, 6, 884 (1987); Tetrahedron Lett., 26, 3020 (198

5)] が知られているがこれらの鏡像体過剰率はいずれも低い。また、これらの化合物の製造方法として(1)光学活性パラジウム触媒存在下、臭化アルケニルとグリニャール反応剤をカップリングさせる方法 [J. Org. Chem., 51, 3772 (1986)]。 (2) 光学活性パラジウム触媒存在下、トリクロロシランと置換1, 3-ブタジエン類を反応させる方法 [以上, Tetrahedron Asymmetry, 1, 151 (1990); Organometallics, 6, 884 (1987); Tetrahedron Lett., 26, 3020 (1985)] がある。このうち(1)の方法によって得られる光学活性アリルシランは光学活性アリルアルコールへと変換することができないうえ、(Z)体の光学活性アリルシランの鏡像体過剰率が低いという欠点がある。(2)の方法によっても低い鏡像過剰率の光学活性アリルシランしか得られぬという欠点がある。

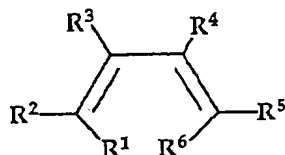
[0005]

【発明が解決しようとする課題】医薬、農業などの光学活性な化合物の高い鏡像体過剰率は有効な生理活性を得る上で必須である。また、近年、液晶等の有機材料等にも高い鏡像体過剰率を持つ光学活性化合物が多く使われている。これらの化合物を合成するためには光学活性な合成中間体が必要である。アリルシランは合成中間体として有用な化合物でありながら、これまで高い鏡像体過剰率をもつアリルシランの工業的な合成が困難であったため、光学活性化合物の合成に用いられることがなかった。本発明者らはかかる欠点を除き高い鏡像体過剰率を有する新規光学活性アリルシランを得ることを目的とし検討を加えた結果、置換1, 3-ブタジエン類とジフル

[0006]

【課題を解決するための手段】光学活性配位子を有する第10族遷移金属触媒の共存下、下記一般式 [I I]

[化5]



[II]

(式中、R¹, R², R³, R⁴, R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子、アルキル基、アリール基、またはシリル基である。ただし、R¹とR²は同時に水素原子となることはない。R¹とR², R³とR⁴, R⁵とR⁶, R⁴とR⁵, R⁵とR⁶は結合している炭素と一体となっ

て環を形成しうる。)で表される置換1, 3-ブタジエン類と下記一般式 [I I I]

[化6]



[III]

(式中、Arはアリール基を表す。nは1, 2または3を表す。)で表されるアリール(フルオロ)シランを反応させることにより前記、一般式 [I] で表される光学活性アリル(フルオロ)シランを高い鏡像体過剰率で合成した。

[0007] 本発明に用いる前記一般式 [I I] で表される置換1, 3-ブタジエン類は容易に合成でき、かつ工業的に入手容易な化合物である。置換基R¹, R², R³, R⁴, R⁵およびR⁶に関しアルキル基としてはたとえばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの未置換アルキル基のほかにはイソプロピル基、イソブチル基、ベンジル基などの置換アルキル基をあげることができる。アリール基としてはたとえばフェニル基、トリル基、ナフチル基などをあげることができる。シリル基としてはたとえばトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基をあげることができる。用いることができる置換1, 3-ブタジエン類としてはたとえば(E)-1-フェニル-1, 3-ブタジエン、(E)-1, 3-ペンタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、(E)-1-トリメチルシリル-1, 3-ブタジエン、(E)-1, 3-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、(E)-1, 3-ヘキサジエン、(E)-1, 3-ヘプタジエン、(E)-1, 3-オクタジエン、(E)-1, 3-ノナジエン、(E)-1, 3-デカジエン、(E)-5-フェニル-1, 3-ペンタジエン、(E)-5-メチル-1, 3-ヘキサジエン、(E)-5-メチル-1, 3-ヘプタジエン、(E)-4-ナフチル-1, 3-ブタジエン、(E)-4-トリメチルシリル-1, 3-ブタジエン、(E)-4-トリフェニルシリル-1, 3-ブタジエン、1-ビニルシクロヘキセン、1-ビニルシクロペンテン、(E)-1-ナフチル-1, 3-ブタジエン、(Z)-1-フェニル-1, 3-ブタジエン、(Z)-1, 3-ペンタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、(Z)-1-トリメチルシリル-1, 3-ブタジエン、(Z)-1, 3-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、(Z)-1, 3-ヘキサジエン、(Z)-1, 3-ヘプタジエン、(Z)-1, 3-オクタジエン、(Z)-1, 3-ノナジエン、(Z)-1, 3-デカジエン、(Z)-5-フェニル-1, 3-ペンタジエン、(Z)-5-メチル-1, 3-ヘキサジエン、(Z)-5-メチル-1, 3-ヘプタジエン、(Z)-4-ナフチル-1, 3-ブタジエン、(Z)-4-トリメチルシリル-1, 3-ブ

5

タジエン、(Z)-4-トリフェニルシリル-1,3-ブタジエン等をあげることができる。

【0008】他方の原料である前記一般式【111】で表されるアリール(フルオロ)シランはフッ化水素酸またはアンモニウムヘキサフルオロシリケートにより対応するアリール(クロロ)シランをフッ素化することにより容易に得られる【参考例1および2; Organometallics, 7, 1161(1988)】。

【0009】用いることができるアリール(フルオロ)シランとしてはたとえばジフルオロ(フェニル)シラン、フルオロ(ジフェニル)シラン、ジフルオロ(4-ニトロフェニル)シラン、フルオロジ(4-ニトロフェニル)シラン、ジフルオロ(4-シアノフェニル)シラン、フルオロジ(4-シアノフェニル)シラン、ジフルオロ(4-メトキシフェニル)シラン、フルオロジ(4-メトキシフェニル)シラン、フルオロビス[4-(トリフルオロメチル)フェニル]シラン、ジフルオロ[4-(トリフルオロメチル)フェニル]シラン、フルオロ(ジメチル)シラン、ジフルオロ(メチル)シラン、フルオロ(ジナフチル)シラン、ジフルオロ(ナフチル)シランをあげることができる。

【0010】使用する第10族金属触媒としては、塩化パラジウム[(R)-N,N-ジメチル-1-フェロセニルエチルアミン]、塩化パラジウム[(R)-N,N-ジメチル-1-(S)-2-(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアミン](以下、PdCl₂[(R)-(S)-PPFA]と略す)、塩化パラジウム[(R)-N,N-ジメチル-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアミン]、塩化パラジウム[(S)-N,N-ジメチル-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアミン] 30 (PdCl₂[(S)-(R)-PPFA])、塩化パラジウム[(R)-1-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート]、塩化パラジウム[(S)-1-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート]、塩化パラジウム[(R)-1-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアルコール]、塩化パラジウム[(S)-1-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアルコール]、塩化パラジウム[(R)-N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-1-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニルエチルアミン]、塩化パラジウム[(S)-N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-1-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニルエチルアミン]、塩化パラジウム[(R)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル(以下、BINAPと略称する。)]、塩化パラジウム[(S)-BINAP]、塩化パラジウム[(+)-

6

2,3-O-イソプロピリデン-2,3-ジヒドロキシ-1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン(以下、DIPOPと略称する。)]、塩化パラジウム

[(S)-(ジフェニルホスフィノ)ピロリジン]、塩化パラジウム[(R)-(ジフェニルホスフィノ)ピロリジン]などの光学活性パラジウム錯体のほかに、酢酸パラジウム、パラジウムジベンザルアセトン、アリル塩化パラジウム二量体、塩化ニッケル、塩化白金酸、など第10族遷移金属錯体と光学活性ホスフィン配位子を組み合わせて触媒として用いることができる。ホスフィン配位子としては(R)-N,N-ジメチル-1-フェロセニルエチルアミン、(R)-N,N-ジメチル-1-(S)-2-(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアミン(以下(R)-(S)-PPFAと略す。)、(S)-N,N-ジメチル-1-(R)-2-(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアミン((S)-(R)-PPFA)、(R)-1-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート、(S)-1-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアセタート、(R)-1-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアルコール、(S)-1-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニル)エチルアルコール、(R)-N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-1-(S)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニルエチルアミン、(S)-N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-1-(R)-1',2-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセニルエチルアミン、2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、(S)-2-ヒドロキシ-2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)ビナフチル、を用いることができる。使用量はいわゆる触媒量でよい。

【0011】反応は0-120℃の範囲で行うことができるが、反応の効率の点から室温-100℃の間で行うことが望ましい。以下、実施例および参考例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0012】

【実施例】

参考例1

【化7】



テフロン製のマグネチックスターラーを備えたポリエチレン製の50 ml試験管にアルゴン雰囲気下、ジクロロ(フェニル)シラン6.11 g (34.5 mmol)を加え、-30~-40℃に冷却した。48%フッ化水素酸水溶液4.0 ml (96.0 mmol)をポリプロピレン性の使い捨てシリンジで滴下した。-40℃で40分間攪拌した後、反応溶液の有機層を分取した。フッ化物イオン処理のため、この有機層に

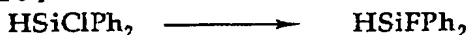
トリクロロシラン1 mlを加えた。30分後水素化カルシウムを加え、不活性気体下蒸留し(110-114°C)ジフルオロ(フェニル)シラン3.81 g(収率77%)を得た。また水層は遊離フッ化物イオンを処理するため塩化カルシウムと処理した。

【0013】¹H NMR (CDCl₃) δ 5.18 (t, J = 69.3 Hz, 1 H), 7.53 (m, 5 H).

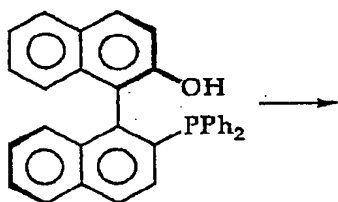
【0014】IR:(neat) 3095, 3070, 2240, 1600, 1430, 1135, 920(SiF₂), 870, 830, 740, 695, 490 cm⁻¹.

【0015】参考例2

【化8】



アンモニウムヘキサフルオロシリケート7.55 g (0.042 mol) のジメトキシエタン(以下DMEと略す)懸濁液 *

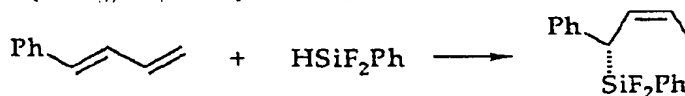


アルゴン雰囲気下、ジメチルホルムアミド中、(R)-2-ヒドロキシ-2'-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ビナフチル [Tetrahedron Lett., 31, 6321 (1990)] (124 mg, 0.273 mmol)、クロロ[ジメチル(1, 1-ジメチルエチル)シラン(220 mg, 1.46 mmol)およびイミダゾール(217 mg, 3.19 mmol)を室温で11.5時間反応させた。溶媒を留去し得られた粗生成物をカラムクロマトグラフ(ヘキサン:酢酸エチル = 4:1)で精製し、(R)-2-[ジメチル(1, 1-ジメチルエチル)シリルオキシ]-2'-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ビナフチル(収率86%)を得た。

【0019】m.p. 138-139 °C [α]_D²⁰ -31.65° (c= ※



(S)-(R)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテン(80% ee, 650 mg)のメタノール/テトラヒドロフラン溶液(1:1, 2 ml)に、フッ化カリウム(350 mg)、炭酸水素ナトリウム(600 mg)および過酸化水素水(30%, 4.4 ml)を加え室温下、12時間かくはんした。反応溶液を塩化アンモニウム水溶液に加え、エーテルにより抽出した。有機層を常法に従って処理した後、得られた粗生成物をカラムクロマトにより精製し、(S)-(Z)-1-フェニル-2-ブテン-1-オール(305 mg, 86%, 78% ee)を得 ★



* (200 ml)にアルゴン雰囲気下、クロロ(ジフェニル)シラン5.00 g (0.023 mol)を室温で滴下し、30分間加熱還流した。放冷後乾燥したヘキサンを加えてセライト濾過した後、溶媒を留去し、得られた粗生成物を減圧蒸留しフルオロ(ジフェニル)シラン4.79 g(収率90%)を得た(95°C/2 mmHg)。

【0016】¹H NMR (CDCl₃) δ 5.61 (d, J = 54.5 Hz, 1 H), 7.58 (m, 10 H).

【0017】IR:(neat) 3075, 3065, 3025, 2160, 159

10 5, 1425, 1120, 995, 855, 825, 735, 695, 510, 490, 465, 440 cm⁻¹.

【0018】参考例3

【化9】

※ 1.432, CHCl₃)

【0020】¹H NMR (CDCl₃) δ 0.33 (s, 3 H), 0.08 (s, 3 H), 0.40 (s, 9 H), 6.60~7.65 (m, 22 H).

【0021】IR:(KBr) 3450, 3050, 2950, 2925, 2855, 1590, 1500, 1470, 1430, 1350, 1270, 1250, 1000, 840, 815, 790, 740, 700 cm⁻¹.

【0022】MS m/z (相対強度, %) 569 (M⁺, 13.5), 568 (29.5), 437 (32.8), 326 (51.6), 185 (36.6), 183 (47.1), 135 (20.5), 73 (100.0).

【0023】参考例4

【化10】

★た。

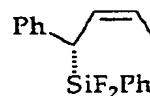
【0024】[α]_D²⁰ +163° (c=1.32, CHCl₃)

【0025】¹H NMR (CDCl₃) δ 1.62~2.02 (m, 4 H), 5.50~5.80 (m, 3 H), 7.20~7.62 (m, 5 H).

【0026】IR:(neat) 3300, 1030, 980, 740, 720, 700 cm⁻¹.

【0027】実施例1

【化11】



封管中、 PdCl_2 [(R)-(S)-PPFA] (24.6 mg, 3.98×10^{-2} mmol, 0.4 mol%) 共存下、(E)-1-フェニル-1,3-ブタジエン (1.27 mg, 9.76 mmol) とフェニルジフルオロシラン (1.39 mg, 9.67 mmol) を加え、室温下、22 時間反応させた。水 20 ml を反応液に加え水層をヘキサン (10 ml \times 4) で抽出した。有機層を濃縮後、減圧蒸留により (S)-(Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテン (収率 53%, 99% ee, 130-150 $^{\circ}\text{C}$, 0.9 mmHg) を得た。このものをフェニルリチウムと処理し (S)-(Z)-1-フェニル-1-(トリフェニルシリル)-2-ブテンとした後、旋光度を測定した。

[0028] (S)-(Z)-1-フェニル-1-[フェニル(ジフルオロ)シリル]-2-ブテン ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.56 (d, $J = 5.03$ Hz, 3 H), 2.87 (m, 1H), 5.83 (m, 2 H), 7.33 (m, 10 H).

[0029] IR: (neat) 3030, 1595, 1495, 1425, 1125, 910, 870, 840, 740, 710, 695, 520 cm^{-1}

[0030]

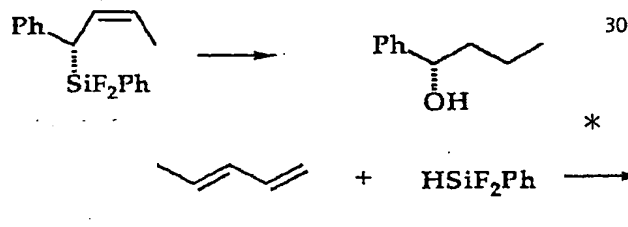
(S)-(Z)-1-フェニル-1-トリフェニルシリル-2-ブテン $[\alpha]_D^{20} -13.9^{\circ}$ (c1.86, CHCl_3).

[0031] ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.49 (dd, $J = 2.0$ and 9.3 Hz, 3 H), 4.15 (d, $J = 11.3$ Hz, 1 H), 5.74 (m, 2 H), 7.30 (m, 20 H).

[0032] IR: (neat) 3070, 3050, 3020, 2900, 1960, 1860, 1820, 1595, 1490, 1595, 1490, 1425, 1400, 1365, 1260, 1220, 1195, 1105, 1030, 995, 760, 740, 700, 605, 510, 505, 490 cm^{-1} .

[0033]

[化12]



PdCl_2 [(R)-(S)-PPFA] (3.19 mg, 5.16×10^{-2} mmol, 0.5 mol%), (E)-1,3-ペンタジエン (67.6 mg, 0.993 mmol) およびジフルオロ(フェニル)シラン (141 mg, 0.978 mmol) の混合物を室温下、74 時間攪拌した。得られた (R)-(Z)-4-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテン (収率 56%, 85% ee) をフェニルリチウムと処理し、(R)-(Z)-4-トリフェニルシリル-2-ペンテンとした後、カラムクロマトグラフ (ヘキサン) により精製し旋光度を測定した。

(R)-(Z)-4-(トリフェニルシリル)-2-ペンテン

$[\alpha]_D^{20} -24.6^{\circ}$ (c1.64, CHCl_3)

[0038] ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.22 (d, $J = 7.16$ Hz, 3 H), 1.48 (d, $J = 4.94$ Hz, 3 H), 2.86 (m, 1 H),

* 得られた (Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテンの鏡像体過剰率および絶対配置の決定のため以下の交換を行なった。(Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテン (950 mg, 2.4 mmol) をエタノール中、常圧水素雰囲気下、Pd-C (5%) を用いて接触水素添加した。セライト濾過により触媒を取り除き溶媒を留去した。得られた 1-フェニル-1-(ジフルオロフェニルシリル) ブタンをジクロロメタン (3 ml) 中、テトラフルオロボウ酸 (80%, 2 ml, 14 mmol) を加えて室温で反応させた。2.5 時間後トリエチルアミン (1 ml) を加えて溶媒を留去した。得られた 1-フェニル-1-(トリフルオロシリル) ブタンをジメチルホルムアミド中、フッ化カリウム (20 mg, 0.34 mmol) の存在下、m-CPBA (80%, 1.30 g, 6.03 mmol) と反応させ 1-フェニル-1-ブタノールを得た。光学活性カラム Daicel-OB (ヘキサン: 2-プロパノール = 40 : 1) を用いた液体クロマトグラフ分析による標準サンプルとの比較により、このものは (S) 体 99% ee であることから得られた (Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテンは (S) 体 99% ee であると決定した。

[0034] 1-フェニル-1-ブタノール

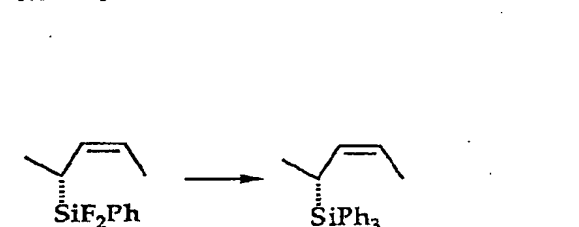
$[\alpha]_D^{20} -37.1^{\circ}$ (c1.64, C_6H_6).

[0035] ^1H NMR (CDCl_3) δ 0.94 (t, $J = 7.3$ Hz, 3 H), 1.29~1.96 (m, 4 H), 4.67 (t, $J = 6.5$ Hz, 1 H), 7.34 (m, 5 H).

[0036] IR: (neat) 3370, 2950, 2930, 2870, 1740, 1450, 1380, 1245, 1100, 1015, 760, 700 cm^{-1} .

[0037] 実施例 2

[化13]



5.38 (m, 2 H), 7.26~7.60 (m, 15 H).

[0039] IR: (neat) 3050, 3000, 2865, 1425, 1105, 700, 500 cm^{-1} .

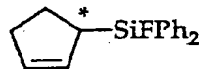
[0040]

[化14]



次に得られた (Z)-4-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ペンテンの鏡像体過剰率と絶対配置を決定するため以下の操作を行なった。(Z)-4-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ペンテンをフェニルリチウムと処理し

て得られた4-(トリフェニルシリル)-2-ペンテン(229 mg, 1.08 mmol)を酢酸エチル中、Rh-C(5%)存在下、加圧水素雰囲気下(10 Kq/cm²)で接触水素添加した。セライト濾過により触媒を除き溶媒を留去した。次いで得られた2-(トリフェニルシリル)ペンテンをジエチルエーテル中(1.5 ml)トリエチルアミン(1.5 ml)およびm-CPBA(5.0 g)と反応させ、アルコールへと変換した。反応終了後、塩化ベンゾイル(2.4ml, 20.8 mmol)とトリエチルアミン(1.7 ml, 21.0 mmol)を加えた。得られた安息香酸(R)-2-ベンチルを液体クロマトグラフ(ヘキサン:酢酸エチル=6:1)で精製した。光学活性カラムAD(ヘキサン)をもちいた液体クロマトグラフ分析を行*



PdCl₂ [(S)-DPPMP] (14.2 ml, 3.17 × 10⁻² mmol)存在下、シクロペンタジエン(303 mg, 4.58 mmol)とフルオロ(ジフェニル)シラン(941 mg, 4.65 mmol)を90°Cで15時間反応させた。得られた3-フルオロ(ジフェニル)シクロペンテンを過剰量のメチルリチウムと処理し、3-(メチルジフェニルシリル)シクロペンテンとした。このものの鏡像体過剰率を光学活性カラムDaicel-10J(ヘキサン:2-プロパノール=900:1)に※

＊ったところ、このものの鏡像体過剰率が85%eeであることから、得られた(Z)-4-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ペンテンを(R)体85%eeと決定した。

[0041] 安息香酸 (R)-2-ベンチル

[α]_D²⁰ -7.34° (c 0.362, CHCl₃).

[0042] ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.80~1.95 (broad, 10 H), 5.20 (broad, 1 H), 7.27~8.25 (m, 5 H).

[0043] IR:(neat) 2960, 2930, 2870, 1790, 1715, 1600, 1425, 1310, 1285, 1210, 1170, 1105, 1070, 1025, 995, 710cm⁻¹

[0044] 実施例3

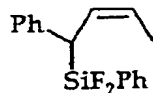
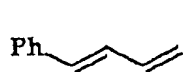
[化15]

※よる液体クロマトグラフ分析により決定したところ17%eeであることがわかった。

[0045] ¹H NMR(CDCl₃) δ 0.51 (s, 3 H), 2.13 (m, 4 H), 5.85~5.69 (m, 2 H), 7.32~7.55 (m, 10 H).

[0046] 実施例4

[化16]



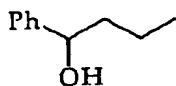
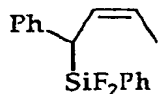
(R)-2-[ジメチル(1,1'-ジメチルエチル)シリルオキシ]-2'-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ビナフチル(17.0 mg, 2.99 × 10⁻²), 塩化アルルパラジウム二量体(5.68 mg, 1.55 × 10⁻² mmol), (E)-1-フェニル-1,3-ブタジエン(591 mg, 4.54 mmol)およびジフルオロ(フェニル)シラン(735 mg, 5.10 mmol)の混合物を室温で15時間攪拌した。得られた粗生成物を減圧下、蒸留し(R)-(Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテンを得た(収率53%, 35%ee)。

[0047] ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.56 (d, J = 5.03 Hz, 3 H), 2.87 (m, 1 H), 5.83 (m, 2 H), 7.33 (m, 10 H).

[0048] IR:(neat) 3030, 1595, 1495, 1425, 1125, 910, 870, 840, 740, 710, 695, 520cm⁻¹.

[0049]

[化17]



次にこのものの鏡像体過剰率と絶対配置を決定するために以下の操作を行なった。生成物である(R)-(Z)-1-フェ

ニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテンの一部を酢酸エチル中、加圧水素雰囲気下(10 Kq/100cm²), 5%Rh-Cを用いて還元した。さらにシクロロメタン中、四フッ化ほう酸のジエチルエーテル錯体と反応させ1-フェニル-1-(トリフルオロシリル)ブタンを得た。

ついでこれをDMF溶媒中、m-CPBAと反応させ、1-フェニル-1-ブタノールへと導いた(収率36%, b.p.115~120°C/25 mmHg)。このものの鏡像体過剰率と絶対配置を光学活性カラムDaicel-10Bを用いた液体クロマトグラフ分析により調べたところ、(R)体35%eeであることから、得られた(Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェニル)シリル]-2-ブテンは(R)体35%eeであると決定した。

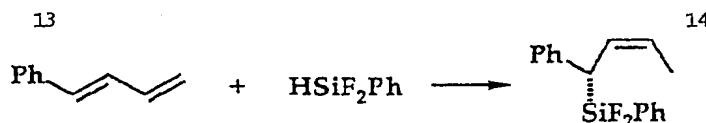
[0050] 1-フェニル-1-ブタノール

[α]_D²⁰ 13.4° (c 1.50, CHCl₃).

[0051] ¹H NMR (CDCl₃) δ 0.94 (t, J = 7.3 Hz, 3 H), 1.29~1.96 (m, 7 H), 4.67 (t, 6.5 Hz, 1 H), 7.34 (m, 5 H).

IR: (neat) 3370, 2950, 2930, 2870, 1740, 1450, 1380, 1245, 1100, 1015, 760, 700cm⁻¹. 実施例5

[化18]

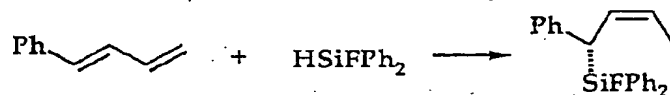


(R)-2-ヒドロキシ-2'-ジフェニルホスフィノ-1,1'-ビ
ナフチル(7.0 mg, 2.99×10^{-2} mmol)、塩化アリルパラジウ
ム二量体(5.68 mg, 1.55×10^{-2} mmol)、(E)-1-フェ
ニル-1,3-ブタジエン(591 mg, 4.54 mmol)およびジフ
ルオロ(フェニル)シラン(735 mg, 5.10 mmol)の混合
物を室温で15時間攪拌した。得られた生成物を減圧
下、蒸留し(S)-(Z)-1-フェニル-1-[ジフルオロ(フェ
ニル)シリル]-2-ブテンを得た(収率63%, 45%ee)。得*

*られた生成物をフェニルリチウムと処理し(Z)-1-フェニ
ル-1-(トリフェニルフェニルシリル)-2-ブテンとした
後、旋光度を測定した。鏡像体過剰率を実施例4と同様
な方法で調べたところ(S)体45%eeであることがわかっ
た。生成物のスペクトルは実施例4で得たものと一致し
た。

【0052】実施例6

【化19】



封管中、 PdCl_2 [(S)-2-(ジフェニルホスフィノ)メチ
ル]ピロリジン(13.2 mg, 3.0×10^{-2} mmol, 2 mol
%)、(S)-2-[(ジフェニルホスフィノ)メチル]ピロリ
ジン(5 mg, 1.9 mmol)、(E)-1-フェニル-1,3-ブタジエ
ン(220 mg, 1.69 mmol)およびフルオロ(ジフェニル)
シラン(364 mg, 1.80 mmol)の混合物を室温で13時間か
くはんした。(S)-(Z)-1-フェニル-1-[フルオロ(ジフ

フェニル)シリル]-2-ブテン(収率100%, 38.7%e.e.)を
得た。このものをフェニルリチウムリチウムと処理し
(S)-(Z)-1-フェニル-1-(トリフェニルシリル)-2-ブテ
ンとした後に、カラムクロマトグラフにより精製し、鏡
像体過剰率ならびに絶対配置を実施例1に従って決定し
た。生成物のスペクトルは実施例1で得たものと一致し
た。